

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service as Express Mail, Airbill No. EV 377651482 US, in an envelope addressed to: MS Patent Application, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on the date shown below.

Dated: March 18, 2004

Signature: \_\_\_\_\_

(Kevin J. Canning)

Docket No.: TAW-008  
(PATENT)

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:  
Katsunari Oikawa *et al.*

Application No.: NEW APPLICATION

Confirmation No.:

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: N/A

For: SHAPE MEMORY ALLOY AND METHOD  
FOR PRODUCING SAME

Examiner: Not Yet Assigned

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENT**

MS Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants hereby claim priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Date</u>    |
|----------------|------------------------|----------------|
| Japan          | 2003-74502             | March 18, 2003 |

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

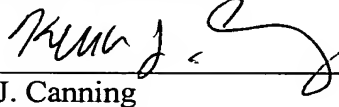
Application No.: NEW APPLICATION

Docket No.: TAW-008

Applicants believe no fee is due with this submission. However, if a fee is due, please charge our Deposit Account No. 12-0080, under Order No. TAW-008 from which the undersigned is authorized to draw.

Dated: March 18, 2004

Respectfully submitted,

By 

Kevin J. Canning

Registration No.: 35,470

LAHIVE & COCKFIELD, LLP

28 State Street

Boston, Massachusetts 02109

(617) 227-7400

(617) 742-4214 (Fax)

Attorney/Agent For Applicant

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 1 8 日  
Date of Application:

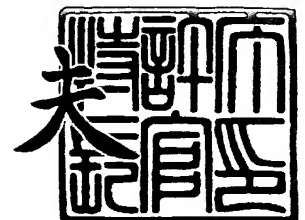
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 7 4 5 0 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 7 4 5 0 2 ]

出      願      人  
Applicant(s):                      本田技研工業株式会社  
  石田 清仁  
  独立行政法人産業技術総合研究所

2 0 0 3 年    9 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 H0-0332

【あて先】 特許庁長官 殿

【提出日】 平成15年 3月18日

【国際特許分類】 F03G 7/06

【発明者】

    【住所又は居所】 宮城県柴田郡柴田町西船追 4 - 1 - 3 4

    【氏名】 及川 勝成

【発明者】

    【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区一番町 1 - 1 5 - 4 1 - 5 0 3

    【氏名】 石田 清仁

【発明者】

    【住所又は居所】 宮城県名取市手倉田字堰根 1 7 2 - 1 5

    【氏名】 貝沼 亮介

【発明者】

    【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区青山二丁目 3 - 6 コーポ青山 K 1 0 3

    【氏名】 田中 優樹

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内

    【氏名】 大田 正弘

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内

    【氏名】 鋤柄 宜

【特許出願人】

    【識別番号】 000005326

    【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 591149229

【氏名又は名称】 石田 清仁

## 【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人 産業技術総合研究所

## 【代理人】

【識別番号】 100080012

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 高石 橘馬

【電話番号】 03(5228)6355

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009324

【納付金額】 14,070円

【その他】 国等以外の全ての者の持分の割合 6 7 / 1 0 0

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713034

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 形状記憶合金及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Co、Ni 及び Al を含有する形状記憶合金において、B2 構造の  $\beta$  相と fcc 構造の  $\gamma$  相からなる 2 相構造を有し、前記  $\beta$  相の結晶粒界の 40% 以上の面積に前記  $\gamma$  相が存在することを特徴とする形状記憶合金。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の形状記憶合金において、前記  $\beta$  相の結晶粒界の 60% 以上の面積に前記  $\gamma$  相が存在することを特徴とする形状記憶合金。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の形状記憶合金において、前記  $\gamma$  相の体積分率が 5 ～ 30 体積%であることを特徴とする形状記憶合金。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の形状記憶合金において、Co の含有量が 20 ～ 50 原子%であり、Al の含有量が 22 ～ 30 原子%であることを特徴とする形状記憶合金。

【請求項 5】 Co、Ni 及び Al を含有し、B2 構造の  $\beta$  相と fcc 構造の  $\gamma$  相からなる 2 相構造を有し、前記  $\beta$  相の結晶粒界の 40% 以上の面積に前記  $\gamma$  相が存在する形状記憶合金を製造する方法であって、1200 ～ 1350℃ で 0.1 ～ 50 時間加熱した後 0.1 ～ 1000℃ / 分で冷却する第 1 の熱処理工程と、1000 ～ 1320℃ で 0.1 ～ 50 時間加熱した後 10 ～ 10000℃ / 分で冷却する第 2 の熱処理工程を有することを特徴とする形状記憶合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、機械強度が高く、加工性及び形状記憶回復率に優れた形状記憶合金及びその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ロボット、工作機械、自動車等の電磁モータを利用する分野では、駆動システムの軽量化が求められている。しかし電磁モータの出力密度はモータの重量に依存するため、電磁モータを利用したアクチュエータの軽量化には限界がある。そ

のため、小型軽量化が可能であるとともに、大きな出力が得られるアクチュエータが望まれている。

#### 【0003】

アクチュエータに要求される条件としては、駆動力により可動部は所望の位置に変位し、非動作状態になると可動部は必ず基準位置に戻り、かつ大きな負荷があっても可動部を駆動し得るように大きな出力が得られること等が挙げられる。非動作状態になると可動部が必ず基準位置に戻るためには、可動部の偏圧部材としてバネを使用する必要があるが、バネの反発力が大きいと、バネ力に逆らって可動部を駆動するのに大きな力が必要となる。そのため、僅かな力で変位するバネが望まれる。

#### 【0004】

アクチュエータ材料のうち、形状記憶合金は約5%にも及ぶ大きな変位（形状回復歪み）が得られるため特に注目されている。形状記憶合金は、ある一定温度で変形したものを合金変態温度以上の温度にすると元の形状に戻る物質である。すなわち、高温相のオーステナイト相で形状を拘束し、熱処理することにより合金に形状を記憶させ、低温相であるマルテンサイト相で変形した後加熱すると、逆変態機構により元の形状に戻る現象をアクチュエータとして利用するものである。しかしながら、温度変化によって形状記憶現象を発現させるには加熱と冷却による制御が必要であり、特に冷却時の熱拡散が律速になって温度制御に対する応答性が低いことが問題となる。

#### 【0005】

近年、形状記憶効果の応答速度に優れた強磁性形状記憶合金が新しいアクチュエータ材料として注目されている。この強磁性形状記憶合金は相転移構造（双晶構造）を有し、磁性形状記憶合金に磁場を印加することによりマルテンサイト単位セル（セル内の磁化ベクトル）が磁場方向へ再配向し、変位を生じるものである。特許文献1にはFe-Pd合金又はFe-Pt合金からなる強磁性形状記憶材料に磁気エネルギーを付与し、マルテンサイト変態を誘起することにより磁気歪みが発生する鉄基磁性形状記憶合金が開示されている。しかし、Fe-Pd合金、Fe-Pt合金等の鉄基磁性形状記憶合金は材料の延性が低いため加工性及び機械強度の問題を有

し、また原料価格が高いため経済性の問題を有する。特許文献 2 には Cu-Al-Mn 合金粉末体が混合固結状態になっている強磁性 Cu 系形状記憶合金が開示されている。しかし、粉末材料を加圧形成し焼結した後加工するため、やはり加工性及び機械強度に問題がある。また、特許文献 3 及び 4 には、Ni-Mn-Ga 系合金からなる磁気駆動アクチュエータが開示されている。しかし、Ni-Mn-Ga 系合金は材料の加工性、機械強度及び繰り返し特性に問題ある。

#### 【 0 0 0 6 】

最近、加工性及び形状記憶回復率に優れ、強磁性を有し、かつマルテンサイト変態を生じる Ni-Co-Al 系合金からなる強磁性形状記憶合金が開示されている（例えば、特許文献 5 参照。）。しかし、Ni-Co-Al 系合金の機械強度に関しては言及されていない。

#### 【 0 0 0 7 】

##### 【特許文献 1】

特開平 11-269611 号公報

##### 【特許文献 2】

特開平 5-311287 号公報

##### 【特許文献 3】

特表平 11-509368 号公報

##### 【特許文献 4】

特開 2001-329347 号公報

##### 【特許文献 5】

特開 2002-129273 号公報

#### 【 0 0 0 8 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、機械強度が高く、加工性及び形状回復率に優れ、かつマルテンサイト変態を生じる形状記憶合金及びその製造方法を提供することである。

#### 【 0 0 0 9 】

##### 【課題を解決するための手段】



上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、少なくとも2相を含む形状記憶合金において、マルテンサイト変態を示す主相 ( $\beta$  相) と副相 ( $\gamma$  相) のマイクロ組織を制御することにより、高い機械強度と優れた形状回復率を示し、かつマルテンサイト変態を生じる形状記憶合金が得られることを発見し、本発明に想到した。

#### 【0010】

すなわち、Co、Ni及びAlを含有する本発明の形状記憶合金は、B2構造の $\beta$ 相とfcc構造の $\gamma$ 相からなる2相構造を有し、前記 $\beta$ 相の結晶粒界の40%以上の面積に前記 $\gamma$ 相が存在することを特徴とする。

#### 【0011】

$\beta$ 相の結晶粒界の60%以上の面積に $\gamma$ 相が存在する ( $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率が60%以上である) のが好ましく、 $\gamma$ 相の体積分率は5~30体積%であるのが好ましい。形状記憶合金の組成は、Coの含有量が20~50原子%であり、Alの含有量が22~30原子%であるのが好ましい。 $\beta$ 相の平均粒径と $\gamma$ 相の体積分率を調整することにより機械強度と形状回復率に優れた形状記憶合金を得ることができる。

#### 【0012】

$\beta$ 相の結晶粒界の40%以上の面積に $\gamma$ 相が存在する形状記憶合金は、1200~1350℃で0.1~50時間加熱した後0.1~1000℃/分で冷却する第1の熱処理工程と、1000~1320℃で0.1~50時間加熱した後10~10000℃/分で冷却する第2の熱処理工程を施すことにより得ることができる。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

##### [1] 形状記憶合金

本発明の形状記憶合金は、Co、Ni及びAlを含有する形状記憶合金であり、マルテンサイト変態を示すB2構造の $\beta$ 相と延性に富むfcc構造の $\gamma$ 相からなる2相構造を有し、 $\beta$ 相粒界の40%以上の面積に $\gamma$ 相が存在する。 $\beta$ 相と $\gamma$ 相の2相化により $\gamma$ 相が $\beta$ 相結晶粒界を補い、 $\beta$ 相単独の場合に生じる粒界破壊を阻止し、延性が向上する。また、マルテンサイト変態を示す $\beta$ 相粒界の40%以上の面積を $\gamma$

相で被覆することにより、 $\beta$ 相粒子同士の脆い結晶粒界が減少し、機械強度が向上する。ここで、 $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率は、任意の合金断面における $\beta$ 相粒界の長さに対し、その $\beta$ 相粒界の $\gamma$ 相粒子が存在する部分の長さを百分率で表した値を意味する。

#### 【0014】

Ni-Co-Al系合金は構成する元素の比率により磁性が変化し、Alの比率が高いと磁性が弱くなり、Co及びNiの比率が高いと強磁性となる。本発明の形状記憶合金の $\beta$ 相は特に強磁性体に限定されず、常磁性体であってもよい。

#### 【0015】

図1は1段階の熱処理工程により作製した形状記憶合金と2段階の熱処理工程により作製した形状記憶合金における、 $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率及び $\gamma$ 相の体積分率と引張り強度との関係を示す。図1に示すように、どちらの工程で作製した合金においても、 $\gamma$ 相の体積分率が高くなるに従い $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率が高くなる。Ni-Co-Al系合金の機械強度（引張り強度）は $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率及び $\gamma$ 相の体積分率に関係し、 $\gamma$ 相の体積分率が低くなるに従って（ $\gamma$ 相の面積率が低くなるに従って）機械強度が低下し、 $\gamma$ 相の体積分率が高くなるに従って（ $\gamma$ 相の面積率が高くなるに従って）機械強度が向上する。これは、 $\gamma$ 相の体積分率が増加するに従って $\gamma$ 相の面積率が高くなり、脆い粒界である $\beta$ 相粒子同士の結晶粒界が減少し、 $\beta$ 相と $\gamma$ 相の結晶粒界が増加したことが原因と考えられる。特に、1段階の熱処理工程を行うことにより作製した合金B<sub>1</sub>と合金C<sub>1</sub>の間では $\gamma$ 相の体積分率が18%から24%に増加するのに対し、機械強度は約400MPaから780MPaに向上する。これは合金B<sub>1</sub>と合金C<sub>1</sub>の間で $\gamma$ 相の面積率が40%から65%に上昇したことが原因と考えられる。これらの結果から機械強度の高い形状記憶合金を得るためには $\beta$ 相粒界の40%以上の面積に $\gamma$ 相が存在することが必要である。

#### 【0016】

図2は1段階の熱処理工程により作製した形状記憶合金と2段階の熱処理工程により作製した形状記憶合金における、 $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率及び $\gamma$ 相の体積分率と形状回復率との関係を示す。どちらの熱処理工程においても、Ni

-Co-Al系合金の形状回復率は $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率及び $\gamma$ 相の体積分率に関係し、 $\gamma$ 相の体積分率が低くなるに従って（ $\gamma$ 相の面積率が低くなるに従って）形状回復率が高くなり、 $\gamma$ 相の体積分率が高くなるに従って（ $\gamma$ 相の面積率が高くなるに従って）形状回復率が低くなる。これは $\gamma$ 相の体積分率が高くなるに従って（ $\gamma$ 相の面積率が高くなるに従って）、試料の変形の際に導入される回復不可能な永久歪みが増加することが原因と考えられる。

#### 【0017】

図1及び図2から、機械強度を高めるために $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率を高く（ $\gamma$ 相の体積分率を高く）すると形状回復率は低くなり、形状回復率を高めるために $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率を低く（ $\gamma$ 相の体積分率を低く）すると機械強度は低くなる。機械強度と形状回復率の両方を満足させるためには、 $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率は $\beta$ 相粒界の面積の40～100%であるのが好ましく、45～80%であるのがより好ましく、50～70%であるのがさらに好ましい。 $\gamma$ 相の体積分率は5～50体積%であるのが好ましく、18～40体積%であるのがより好ましく、20～30体積%であるのがさらに好ましい。

#### 【0018】

$\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率及び $\gamma$ 相の体積分率はNi-Co-Al系合金の組成を調整することによって制御することが可能である。 $\gamma$ 相はNi-Co-Al系合金を低Al側にすることによって発生する。すなわち、Ni-Co-Al系合金のAlの比率を低く、Coの比率を高くするに従って $\gamma$ 相の体積分率は高くなり $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率は高くなる。反対にAlの比率を高く、Coの比率を低くするに従って $\gamma$ 相の体積分率は低くなり $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率は低くなる。

#### 【0019】

$\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率が40%以上であるためには形状記憶合金のAl含有量は30原子%以下であり、Co含有量は20原子%以上である。機械強度及び形状回復率をともに高く維持するためには、Ni-Co-Al系合金は、Alを22～30原子%及びCoを20～50原子%含有するのが好ましい。

#### 【0020】

Alは機械強度及び形状回復率に関係する。しかし、Al含有量が22原子%未満で

は形状回復率が不足し、Al含有量が30原子%を超えると機械強度が不足する。したがって、Al含有量は22～30原子%の範囲であるのが好ましい。Coは機械強度及び形状回復率に関係する。Co含有量が20原子%未満では機械強度が不足し、Co含有量が50原子%を超えると形状回復率が不足する。したがって、Co含有量は20～50原子%の範囲であるのが好ましい。

#### 【 0 0 2 1 】

形状記憶合金が特に強磁性体の場合、 $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率が40%以上であるためには形状記憶合金のAl含有量は27原子%以下であり、Co含有量は39原子%以上である。機械強度及び形状回復率をともに高く維持するためには、Ni-Co-Al系合金はAlを23～27原子%及びCoを39～45原子%含有するのが好ましい。残部の28～38原子%はNi、不可避的不純物等からなる。

#### 【 0 0 2 2 】

Ni-Co-Al系合金は、Co、Ni、及びAl以外の成分として、Feを0.001～30原子%、Mnを0.001～30原子%、Gaを0.001～50原子%、Inを0.001～50原子%、Siを0.001～50原子%、Bを0.0005～0.01原子%、Mgを0.0005～0.01原子%、Cを0.0005～0.01原子%、Pを0.0005～0.01原子%含有するのが好ましい。また、Pt, Pd, Au, Ag, Nb, V, Ti, Cr, Zr, Cu, W及びMoのうちの1種を0.001～10原子%又は2種以上を合計0.001～10原子%含有するのが好ましい。

#### 【 0 0 2 3 】

FeはB2構造（いわゆるCsCl構造）の $\beta$ 相の存在領域を広げ、またB2構造の $\beta$ 相を主とする基地組織がマルテンサイト変態を生じる温度（マルテンサイト変態温度）及び磁気特性が常磁性から強磁性に転移する温度（キュリー温度）を変化させる。しかし、Fe含有量が0.001原子%未満ではB2構造の $\beta$ 相の存在領域を広げる効果が発揮されない。また、Fe含有量が30原子%を超えるとB2構造の $\beta$ 相の存在領域を広げる効果が飽和する。したがって、Fe含有量は0.001～30原子%の範囲であるのが好ましい。

#### 【 0 0 2 4 】

MnはB2構造の $\beta$ 相の生成を促進し、またマルテンサイト変態温度及びキュリー温度を変化させる。しかし、Mn含有量が0.001原子%未満ではB2構造の $\beta$ 相の存

在領域を広げる効果が発揮されない。また、Mn含有量が30原子%を超えるとB2構造の $\beta$ 相の存在領域を広げる効果が飽和する。したがって、Mn含有量は0.001~30原子%の範囲であるのが好ましい。

#### 【0025】

Gaは、InやSiとともにマルテンサイト変態温度及びキュリー温度を変化させる。Gaは、InとSiとの相乗効果によってマルテンサイト変態温度及びキュリー温度を-200~200℃の範囲で自在に制御できる。しかし、Ga含有量が0.001原子%未満ではマルテンサイト変態温度及びキュリー温度の制御効果が発揮されず、Ga含有量が50原子%を超えてもマルテンサイト変態温度及びキュリー温度の制御効果が発揮されない。したがって、Ga含有量は0.001~50原子%の範囲であるのが好ましい。

#### 【0026】

Inは、GaやSiとともにマルテンサイト変態温度及びキュリー温度を変化させる。Inは、GaとSiとの相乗効果によってマルテンサイト変態温度及びキュリー温度を-200~200℃の範囲で自在に制御できる。しかし、In含有量が0.001原子%未満ではマルテンサイト変態温度及びキュリー温度の制御効果が発揮されず、In含有量が50原子%を超えてもマルテンサイト変態温度及びキュリー温度の制御効果が発揮されない。したがって、In含有量は0.001~50原子%の範囲であるのが好ましい。

#### 【0027】

Siは、GaやInとともにマルテンサイト変態温度及びキュリー温度を変化させる。Siは、GaとInとの相乗効果によってマルテンサイト変態温度及びキュリー温度を-200~200℃の範囲で自在に制御できる。しかし、Si含有量が0.001原子%未満ではマルテンサイト変態温度及びキュリー温度の制御効果が発揮されず、Si含有量が50原子%を超えてもマルテンサイト変態温度及びキュリー温度の制御効果が発揮されない。したがって、Si含有量は0.001~50原子%の範囲であるのが好ましい。

#### 【0028】

BはMg、CやPとともに組織を微細化し、材料の延性及び形状記憶特性を向上

させる。しかし、B含有量が0.0005原子%未満では組織の微細化及び材料の延性向上の効果が発揮されず、B含有量が0.01原子%を超えると微細化及び延性向上の効果が飽和する。したがって、B含有量は0.0005～0.01原子%の範囲であるのが好ましい。

#### 【0 0 2 9】

MgはB、CやPとともに組織を微細化し、材料の延性および形状記憶特性を向上させる。しかし、Mg含有量が0.0005原子%未満では組織の微細化および延性向上の効果が発揮されず、Mg含有量が0.01原子%を超えると微細化および延性向上の効果が飽和する。したがって、Mg含有量は0.0005～0.01原子%の範囲であるのが好ましい。

#### 【0 0 3 0】

CはB、MgやPとともに組織を微細化し、材料の延性および形状記憶特性を向上させる。しかし、C含有量が0.0005原子%未満では組織の微細化および材料の延性向上の効果が発揮されず、C含有量が0.01原子%を超えると微細化および延性向上の効果が飽和する。したがって、C含有量は0.0005～0.01原子%の範囲であるのが好ましい。

#### 【0 0 3 1】

PはB、MgやCとともに組織を微細化し、材料の延性および形状記憶特性を向上させる。しかし、P含有量が0.0005原子%未満では組織の微細化および材料の延性向上の効果が発揮されず、P含有量が0.01原子%を超えると微細化および延性向上の効果が飽和する。したがって、P含有量は0.0005～0.01原子%の範囲であるのが好ましい。

#### 【0 0 3 2】

Pt, Pd, Au, Ag, Nb, V, Ti, Cr, Zr, Cu, WおよびMoは、いずれもマルテンサイト変態温度やキュリー温度を変化させるだけでなく、組織を微細化し、材料の延性を向上させる。しかし、これらの元素が0.001原子%未満では組織の微細化および材料の延性向上の効果が発揮されず、これらの元素が10原子%を超えると微細化および延性の向上効果が飽和する。したがって、これらの元素を1種添加する場合は、その含有量は0.001～10原子%の範囲であるのが好ましく、2種

以上添加する場合は、その含有量は合計0.001～10原子%の範囲であるのが好ましい。

#### 【0033】

形状記憶合金の機械強度及び形状回復率は、熱処理工程によっても制御することが可能である。図3は組成が同じNi-41Co-26Alである形状記憶合金において、 $\gamma$ 相の体積分率が一定の場合の $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率と機械強度の関係を示す。この図に示すように同じ $\gamma$ 相の体積分率でも $\gamma$ 相の面積率が高いほど機械強度が向上する。 $\gamma$ 相の体積分率を変えずに $\gamma$ 相の面積率を増大させるには2段階の熱処理工程を行うのが好ましい。例えば、図3に示すように2段階の熱処理工程を行った形状記憶合金C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>及びC<sub>5</sub>の $\gamma$ 相の面積率は1段階の熱処理工程を行ったC<sub>2</sub>の $\gamma$ 相の面積率より増大しており、前者の機械強度は後者の機械強度より増大している。さらに、図1に示すように2段階の熱処理工程を行った形状記憶合金の $\gamma$ 相粒子の面積率は、同じ $\gamma$ 相の体積分率を有する1段階の熱処理工程を行った形状記憶合金の面積率より増大しており、前者の機械強度は後者の機械強度より向上している。

#### 【0034】

図4は組成が同じNi-41Co-26Alである形状記憶合金において、 $\gamma$ 相の体積分率が一定の場合の $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率と形状回復率の関係を示す。この図に示すように同じ $\gamma$ 相の体積分率でも $\gamma$ 相の面積率が高いほど形状回復率が向上する。図4に示すように2段階の熱処理工程を行った形状記憶合金C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>及びC<sub>5</sub>の $\gamma$ 相の面積率は1段階の熱処理工程を行ったC<sub>2</sub>の $\gamma$ 相の面積率より増大しており、前者の形状回復率は後者の形状回復率より増大している。

#### 【0035】

上記のように形状記憶合金に2段階の熱処理工程を行うと、 $\gamma$ 相の体積分率を変えずに $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率を増大させることが可能であり、その効果として機械強度及び形状回復率を向上させることが可能である。

#### 【0036】

次に、本発明の形状記憶合金の好ましい製造例を説明する。まず所定の組成を有する合金を溶製した後、凝固させてインゴットを作製する。このインゴットに

1 段階の熱処理工程又は 2 段階以上の熱処理工程を行うことにより、B2 構造の  $\beta$  相と、fcc 構造の  $\gamma$  相の 2 相組織からなる形状記憶合金とすることができる。例えば、1 段階の熱処理工程の場合、1000～1350℃で 0.5～50 時間熱処理した後、10～10000℃/分で冷却することにより  $\beta$  相と  $\gamma$  相の 2 相組織とすることができる。また 2 段階による熱処理工程の場合、まず第 1 の熱処理工程として 1200～1350℃で 0.1～50 時間熱処理した後 0.1～1000℃/分で冷却し、さらに第 2 の熱処理工程として 1000～1320℃で 0.1～50 時間熱処理した後 10～10000℃/分で冷却することにより  $\beta$  相と  $\gamma$  相の 2 相組織とすることができる。得られた形状記憶合金に熱間圧延等を施すことにより板状、線状等の所望の形状に加工することができる。

#### 【0037】

上記の 2 段階による熱処理工程において、所定の条件で熱処理を行うことにより  $\gamma$  相の体積分率を変えずに  $\beta$  相粒界に存在する  $\gamma$  相の面積率を増大させることが可能であり、その効果として機械強度及び形状回復率を向上させることが可能である。このような効果を付与するためには、第 1 段階の熱処理を 1300～1350℃で 0.1～10 時間行い、次いで第 2 段階の熱処理を 1000～1320℃で 0.1～10 時間行うのが好ましく、第 1 段階の熱処理を 1300～1350℃で 0.1～1 時間行い、次いで第 2 段階の熱処理を 1000～1320℃で 0.1～5 時間行うのがより好ましい。これらの熱処理工程において、冷間圧延又は熱間圧延を行ってもよい。

#### 【0038】

##### 【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

#### 【0039】

##### 実施例 1

##### (1) 形状記憶合金の作製

高周波溶解炉を用いて 300 g の Ni-44Co-23Al (Co44 原子%、Al23 原子%、残部が Ni 及び不可避免的不純物からなる) 合金を溶製した後、内径 20 mm の金型に鋳込みインゴットとした。このインゴットを 1300℃で熱間圧延し、約 2 mm の厚さの板材とし、板材より幅 2 mm、長さ 20 mm のリボンを切り出した。得られたリボンを 1



300℃で1時間熱処理した後、10000℃/分で冷却することにより $\beta$ 相(B2構造)と $\gamma$ 相(fcc構造)からなる2相構造の強磁性形状記憶合金Fを作製した。得られた強磁性形状記憶合金Fの組成、熱処理条件、形状記憶合金中に占める $\gamma$ 相の体積分率及び $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率を表1に示す。

#### 【0 0 4 0】

##### (2) 形状回復試験

上記熱間圧延後の板材より切り出された幅2 mm、長さ20 mmのリボンを湿式研磨により厚さ0.15 mmまで加工後、アルゴンガスを充填した透明石英管の中に封入し、1300℃で1時間熱処理した後10000℃/分で冷却し、曲げ試験用の試験片を作製した。試験片を $M_s$ 近傍の温度で円柱に巻き付け、表面に約2%の表面歪みを加え、変形後のリボンの曲率半径を測定した。次に試験片を200℃の電気炉に入れ、形状回復させた後の曲率半径を測定した。リボンの表面歪み $\epsilon$ は試料の厚さ $d$ と曲率半径 $r$ より下記式(1)で与えられる。

$$\epsilon = (d/2r) \times 100 (\%) \cdots (1)$$

形状回復率 $\Delta S$ は、(1)式で得られた変形後及び回復後の表面歪み $\epsilon_d$ 、 $\epsilon_r$ から下記式(2)により求めた。

$$\Delta S = (\epsilon_d - \epsilon_r) \times 100 / \epsilon_d (\%) \cdots (2)$$

得られた形状回復率を表1及び図2に示す。

#### 【0 0 4 1】

##### (3) 引張り強度試験

(1)で作製した熱間圧延後の板材から放電加工によりリボン状に切り出し、(2)と同様にして熱処理を施した後、湿式研磨により厚さ1.2 mmの試験片を作製した。試験条件は、室温でクロスヘッド速度0.5 mm/分とした。測定した結果を表1及び図1に示す。

#### 【0 0 4 2】

##### (4) $\gamma$ 相の体積分率

(1)で得られた形状記憶合金の組成をSEM-EDXにより分析し、 $\beta$ 相及び $\gamma$ 相の組成から天秤の法則により $\gamma$ 相の体積分率を求めた。結果を表1、図1及び図2に示す。

## 【 0 0 4 3 】

(5)  $\beta$  相粒界に存在する  $\gamma$  相の面積率

(1)で得られた形状記憶合金の断面を光学顕微鏡により観察し、その断面に存在する複数個の  $\beta$  相粒界の長さ、及びそれら複数個の  $\beta$  相粒子上において  $\gamma$  相が存在している部分の  $\beta$  相粒界の長さを測定する。面積率Aは複数個の  $\beta$  相結晶粒子の粒界の長さの和  $L_\beta$ 、及びそのうちの  $\gamma$  相粒子が存在している部分の  $\beta$  相粒界の長さの和  $L_\gamma$  から下記式(3)により求めた。

$$A = (L_\gamma / L_\beta) \times 100 (\%) \cdots (3)$$

得られた結果を表 1、図 1 及び図 2 に示す。

## 【 0 0 4 4 】

【表 1】

| 例No.   | 合金の種類          | 熱処理条件<br>℃/時間    | γ相の面積率<br>(%) | γ相の体積<br>分率 (%) | 形状回復率<br>(%) | 引張り強度<br>(MPa) | Co-Ni-Al系合金組成 (原子%) |      |        |
|--------|----------------|------------------|---------------|-----------------|--------------|----------------|---------------------|------|--------|
|        |                |                  |               |                 |              |                | Al                  | Co   | Ni (1) |
| 実施例 1  | F              | 1300/1           | 90            | 50              | 18           | 1000           | 23                  | 44   | 33     |
| 実施例 2  | E              | 1300/1           | 83            | 40              | 23           | 1000           | 24                  | 43   | 33     |
| 実施例 3  | D              | 1300/1           | 80            | 30              | 38           | 950            | 25                  | 42   | 33     |
| 実施例 4  | C <sub>1</sub> | 1280/1           | 65            | 24              | 46           | 780            | 26                  | 41   | 33     |
| 実施例 5  | C <sub>2</sub> | 1320/1           | 42            | 20              | 48           | 470            | 26                  | 41   | 33     |
| 実施例 6  | B <sub>1</sub> | 1250/1           | 40            | 18              | 75           | 400            | 27                  | 39.5 | 33.5   |
| 実施例 7  | C <sub>3</sub> | 1350/0.5+1320/1  | 54            | 20              | 72           | 600            | 26                  | 41   | 33     |
| 実施例 8  | C <sub>4</sub> | 1350/0.5+1320/5  | 48            | 20              | 60           | 540            | 26                  | 41   | 33     |
| 実施例 9  | C <sub>5</sub> | 1350/0.5+1320/10 | 45            | 20              | 55           | 500            | 26                  | 41   | 33     |
| 実施例 10 | C <sub>6</sub> | 1350/0.5+1300/1  | 60            | 22              | 60           | 750            | 26                  | 41   | 33     |
| 実施例 11 | C <sub>7</sub> | 1350/0.5+1200/2  | 75            | 25              | 52           | 900            | 26                  | 41   | 33     |
| 実施例 12 | C <sub>8</sub> | 1350/0.5+1100/4  | 100           | 30              | 47           | 1050           | 26                  | 41   | 33     |
| 実施例 13 | C <sub>9</sub> | 1350/0.5+1000/5  | 100           | 36              | 34           | 1100           | 26                  | 41   | 33     |
| 実施例 14 | B <sub>2</sub> | 1350/0.5+1300/1  | 40            | 12              | 90           | 400            | 27                  | 39.5 | 33.5   |
| 比較例 1  | A              | 1260/1           | 18            | 7               | 90           | 220            | 28                  | 38.5 | 33.5   |

(1) Ni : Ni及び不可避免的不純物を意味する。

## 【 0 0 4 5 】

実施例 2 ～ 6

材料合金として、Ni-39.5Co-27Al、Ni-41Co-26Al、Ni-42Co-25Al及びNi-43Co-24Al合金を用い、実施例 1 と同様の方法により形状記憶機能が付与された  $\beta$  相（B2構造）と  $\gamma$  相からなる 2 相構造の強磁性形状記憶合金B<sub>1</sub>、C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、D及びEを作製した。得られた形状記憶合金について実施例 1 と同様の方法で評価した。各形状記憶合金の組成、熱処理条件、形状記憶合金中に占める  $\gamma$  相の体積分率、 $\beta$  相粒界に存在する  $\gamma$  相の面積率、形状回復率及び引張り強度を表 1、図 1 及び図 2 に示す。また、強磁性形状記憶合金C<sub>1</sub>断面の顕微鏡写真を図 5 に示す。

## 【 0 0 4 6 】

実施例 7

Ni-41Co-26Al合金を溶製した後、内径20 mmの金型に鑄込みインゴットとした。このインゴットを1300℃で熱間圧延し、約2 mmの厚さの板材とし、板材より幅2 mm長さ20 mmのリボンを切り出した。得られたリボンを1350℃で0.5時間熱処理した後、さらに1320℃で1時間熱処理し、10000℃/分で冷却することにより  $\beta$  相（B2構造）と  $\gamma$  相（fcc構造）からなる 2 相構造の強磁性形状記憶合金C<sub>3</sub>を作製した。得られた強磁性形状記憶合金C<sub>3</sub>を実施例 1 と同様の方法で評価した。強磁性形状記憶合金C<sub>3</sub>の組成、熱処理条件、形状記憶合金中に占める  $\gamma$  相の体積分率、 $\beta$  相粒界に存在する  $\gamma$  相の面積率、形状回復率及び引張り強度を表 1 及び図 1 ～図 4 に示す。

## 【 0 0 4 7 】

実施例 8

熱処理工程として、1350℃で0.5時間熱処理した後、さらに1320℃で5時間熱処理した以外、実施例 7 と同様にして  $\beta$  相（B2構造）と  $\gamma$  相（fcc構造）からなる 2 相構造の強磁性形状記憶合金C<sub>4</sub>を作製した。得られた強磁性形状記憶合金C<sub>4</sub>について実施例 7 と同様の方法で評価した。結果を表 1 及び図 1 ～図 4 示す。

## 【 0 0 4 8 】

実施例 9

熱処理工程として、1350℃で0.5時間熱処理した後、さらに1320℃で10時間熱

処理した以外、実施例 7 と同様にして  $\beta$  相 (B2 構造) と  $\gamma$  相 (fcc 構造) からなる 2 相構造の強磁性形状記憶合金 C<sub>5</sub> を作製した。得られた強磁性形状記憶合金 C<sub>5</sub> について実施例 7 と同様の方法で評価した。結果を表 2 に示す。

【0049】

#### 実施例10

熱処理工程として、1350℃で0.5時間熱処理した後、さらに1300℃で1時間熱処理した以外、実施例 7 と同様にして  $\beta$  相 (B2 構造) と  $\gamma$  相 (fcc 構造) からなる 2 相構造の強磁性形状記憶合金 C<sub>6</sub> を作製した。得られた強磁性形状記憶合金 C<sub>6</sub> について実施例 7 と同様の方法で評価した。結果を表 1、図 1 及び図 2 に示す。

【0050】

#### 実施例11

熱処理工程として、1350℃で0.5時間熱処理した後、さらに1200℃で2時間熱処理した以外、実施例 7 と同様にして  $\beta$  相 (B2 構造) と  $\gamma$  相 (fcc 構造) からなる 2 相構造の強磁性形状記憶合金 C<sub>7</sub> を作製した。得られた強磁性形状記憶合金 C<sub>7</sub> について実施例 7 と同様の方法で評価した。結果を表 1、図 1 及び図 2 に示す。

【0051】

#### 実施例12

熱処理工程として、1350℃で0.5時間熱処理した後、さらに1100℃で4時間熱処理した以外、実施例 7 と同様にして  $\beta$  相 (B2 構造) と  $\gamma$  相 (fcc 構造) からなる 2 相構造の強磁性形状記憶合金 C<sub>8</sub> を作製した。得られた強磁性形状記憶合金 C<sub>8</sub> について実施例 7 と同様の方法で評価した。結果を表 1、図 1 及び図 2 に示す。また、強磁性形状記憶合金 C<sub>8</sub> 断面の顕微鏡写真を図 6 に示す。

【0052】

#### 実施例13

熱処理工程として、1350℃で0.5時間熱処理した後、さらに1000℃で5時間熱処理した以外、実施例 7 と同様にして  $\beta$  相 (B2 構造) と  $\gamma$  相 (fcc 構造) からなる 2 相構造の強磁性形状記憶合金 C<sub>9</sub> を作製した。得られた強磁性形状記憶合金 C<sub>9</sub> について実施例 7 と同様の方法で評価した。結果を表 1、図 1 及び図 2 に示す。

【0053】

#### 実施例14

Ni-39.5Co-27Al合金を用い、熱処理工程として1350℃で0.5時間熱処理した後、さらに1300℃で1時間熱処理した以外、実施例7と同様にして $\beta$ 相(B2構造)と $\gamma$ 相(fcc構造)からなる2相構造の強磁性形状記憶合金B<sub>2</sub>を作製した。得られた強磁性形状記憶合金B<sub>2</sub>について実施例7と同様の方法で評価した。結果を表1、図1及び図2に示す。

【0054】

#### 比較例1

材料合金としてNi-38.5Co-28Al合金を用い、実施例1と同様の方法により形状記憶機能が付与された $\beta$ 相(B2構造)と $\gamma$ 相(fcc構造)からなる2相構造の強磁性形状記憶合金Aを製造した。得られた形状記憶合金Aの組成、熱処理条件、形状記憶合金中に占める $\gamma$ 相の体積分率、 $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率、形状回復率及び引張り強度を表1、図1及び図2に示す。

【0055】

(評価)

表1から明らかなように $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率を40%以上とした実施例1～6の強磁性形状記憶合金B<sub>1</sub>～F( $\gamma$ 相の面積率40～90%)は、 $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率が18%である比較例1の強磁性形状記憶合金Aに比べ機械強度が高く(引張り強度400～1000MPa)、良好な形状回復率(18～75%)を示した。また、同じ組成及び同じ $\gamma$ 相体積分率を有する形状記憶合金

(Ni-41Co-26Al)であっても、2段階の熱処理を施すことにより $\gamma$ 相粒子の面積率が増大し、1段階の熱処理工程を施した実施例5の形状記憶合金より2段階の熱処理工程を施した実施例7～9の形状記憶合金の方が $\gamma$ 相粒子の面積率が増大し、機械強度及び形状回復率が向上した。

【0056】

#### 【発明の効果】

上記の通り、本発明の形状記憶合金は、Ni-Co-Al系形状記憶合金であって $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率が40%以上であるので、機械強度が高く、加工性及び形状回復率に優れている。そのため、アクチュエータへの利用に好適である。

**【図面の簡単な説明】**

【図1】 1段階の熱処理工程により作製した形状記憶合金と2段階の熱処理工程により作製した形状記憶合金における、 $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率及び $\gamma$ 相の体積分率と引張り強度との関係を示すグラフである。

【図2】 1段階の熱処理工程により作製した形状記憶合金と2段階の熱処理工程により作製した形状記憶合金における、 $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率及び $\gamma$ 相の体積分率と形状回復率との関係を示すグラフである。

【図3】 組成が同じNi-41Co-26Alである形状記憶合金において、 $\gamma$ 相の体積分率が一定の場合の $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率と機械強度（引張り強度）との関係を示すグラフである。

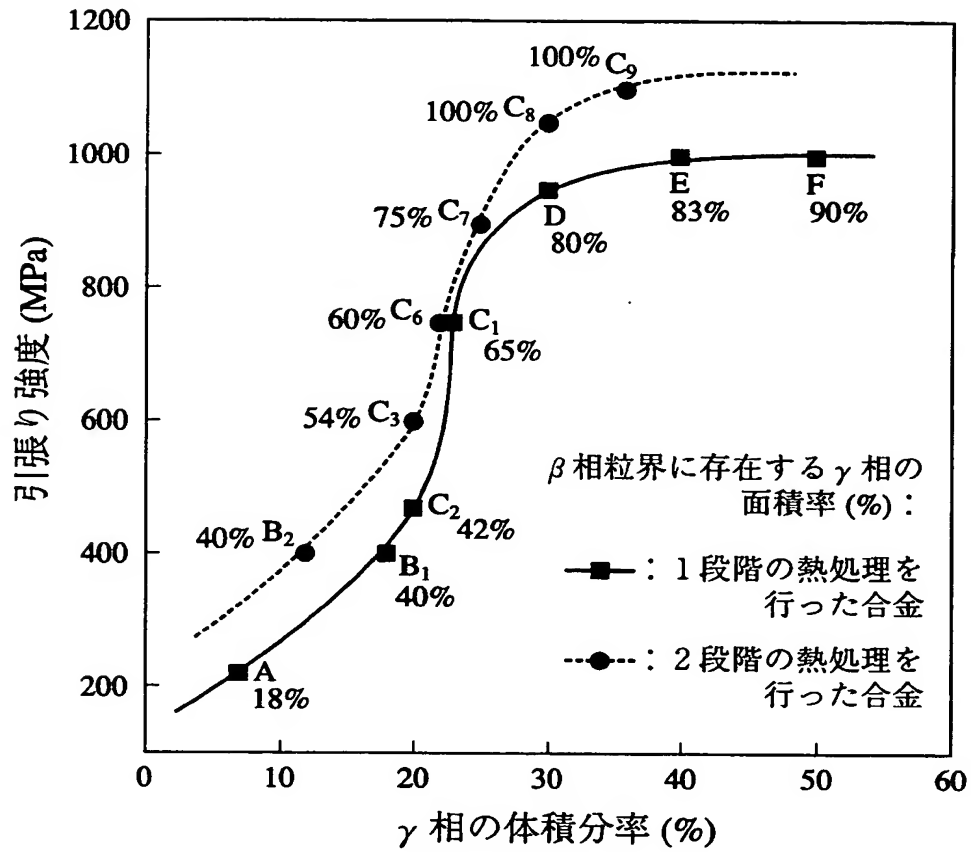
【図4】 組成が同じNi-41Co-26Alである形状記憶合金において、 $\gamma$ 相の体積分率が一定の場合の $\beta$ 相粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率と形状回復率との関係を示すグラフである。

【図5】 実施例4において、1段階の熱処理工程を行った $\beta$ 粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率が65%の形状記憶合金の断面を示す顕微鏡写真である。

【図6】 実施例12において、2段階の熱処理工程を行った $\beta$ 粒界に存在する $\gamma$ 相の面積率が100%の形状記憶合金の断面を示す顕微鏡写真である。

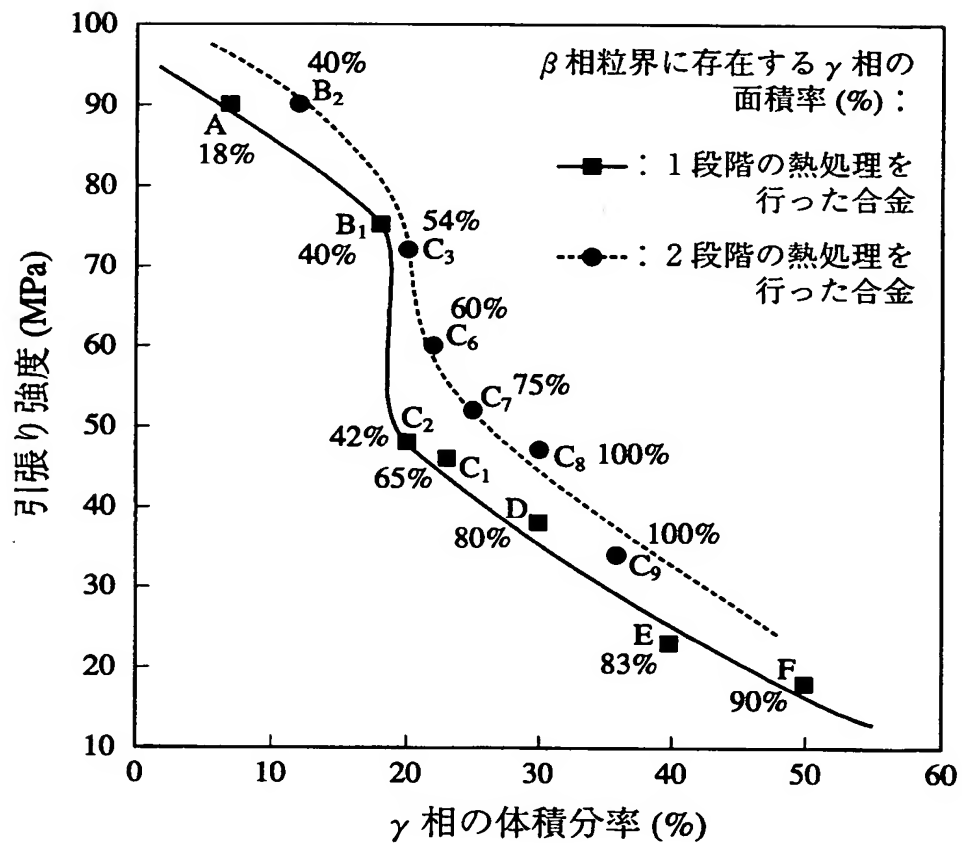
【書類名】 図面

【図 1】

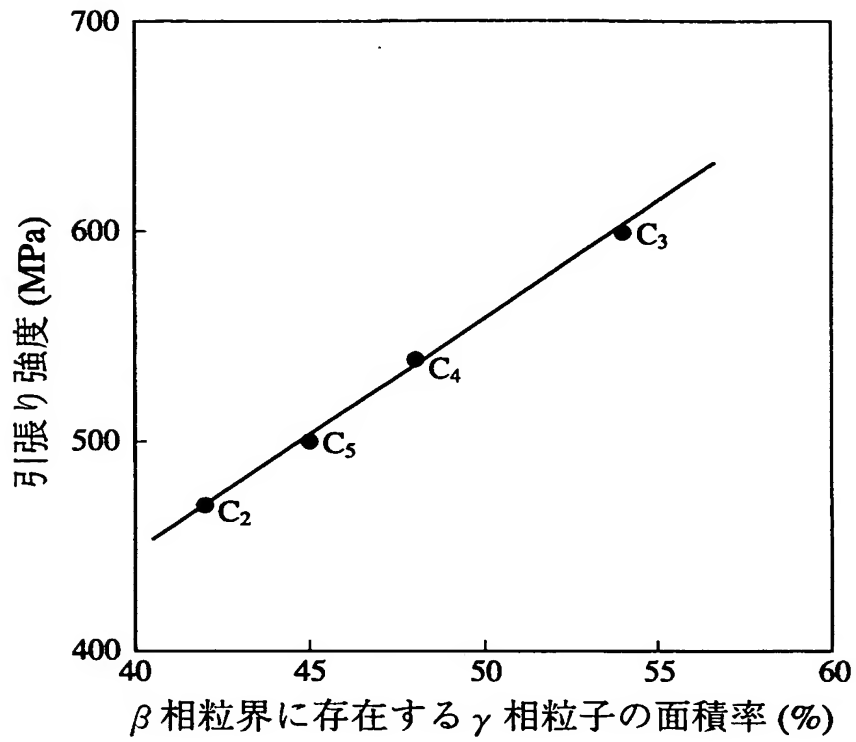




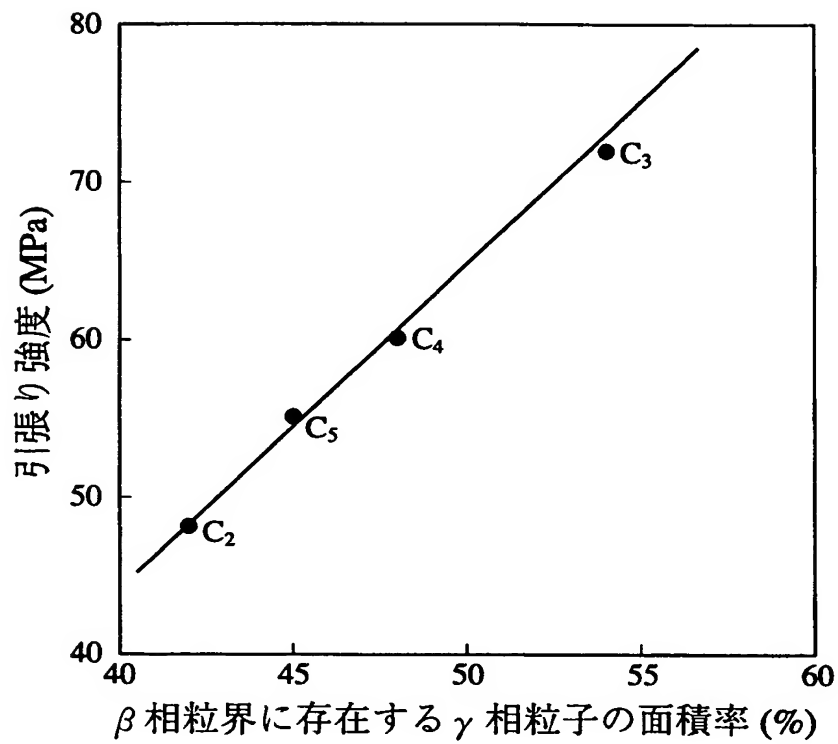
【図 2】



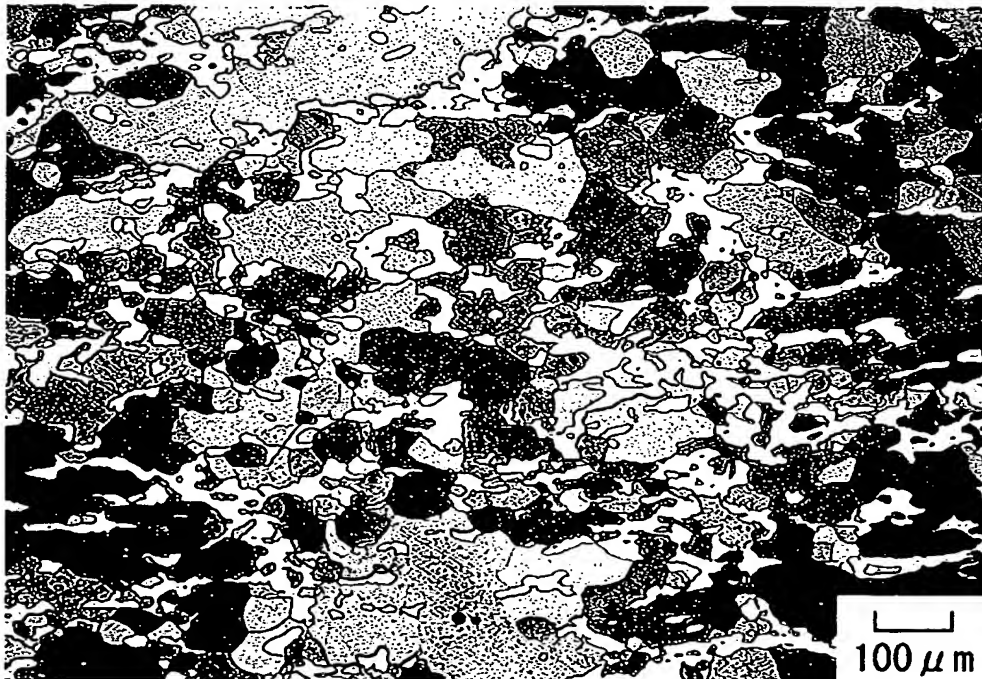
【図 3】



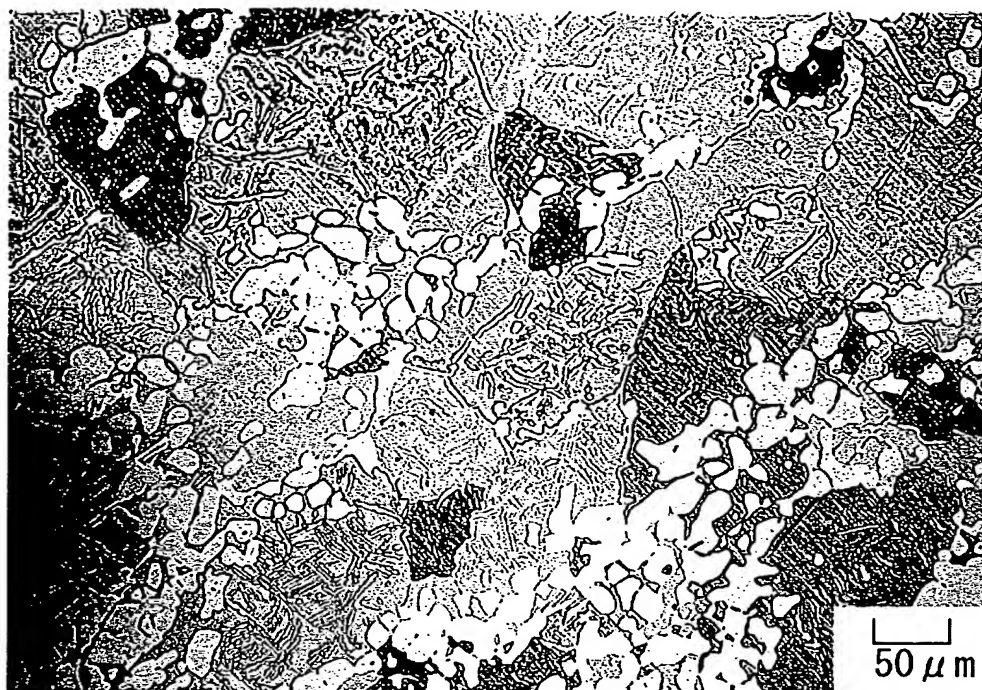
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機械強度が高く、加工性及び形状記憶回復率に優れ、かつマルテンサイト変態を生じる強磁性形状記憶合金を提供する。

【解決手段】 Co、Ni及びAlを含有する本発明の形状記憶合金は、B2構造の $\beta$ 相とfcc構造の $\gamma$ 相からなる2相構造を有し、 $\beta$ 相の結晶粒界の40%以上の面積に $\gamma$ 相が存在することを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 7 4 5 0 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 3 2 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号

氏 名

本田技研工業株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 7 4 5 0 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 1 1 4 9 2 2 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 6 月 1 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮城県仙台市青葉区上杉 3 丁目 5 番 2 0 号

氏 名

石田 清仁

特願 2 0 0 3 - 0 7 4 5 0 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 1 0 2 1 5 3 3 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所